【7】

氏　名(本　籍)	寒河江　隆　浩（山形県）
学位の種類	博　　士（理　　学）
学位記番号	博　甲　第　1,168　号
学位授与年月日	平成 5 年 10 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審査研究科	化　学　研　究　科
学位論文題目	Studies on the Stereoselective Reactions of Sulfoxides Bearing Heterocycles （ヘテロ環を有するスルホキシドの立体選択的反応）
主　査	筑波大学化学系教授　工学博士　古　川　尚　道
副　査	筑波大学化学系教授　理学博士　安　藤　　亘
副　査	筑波大学化学系教授　理学博士　徳　丸　克　己
副　査	筑波大学化学系教授　工学博士　細　見　　彰

論　文　の　要　旨

本研究は合成化学上広範囲に用いられる α-スルフィニルカルボアニオンと親電子試剤の反応による立体化学の研究を行い，カルボアニオンに対し α-位にピリジン等のヘテロ環を導入すると，立体選択性が著しく増加し合成化学的に有用な試薬となることを見い出したものである。その際予想されるカルボアニオンの対イオンであるリチウムカチオンをヘテロ環のヘテロ原子とスルフィニル基の酸素が固定化するためカルボアニオンが一定の配置をとることを光学活性体の使用，X 線回折法による生成物の立体構造，反応の動力学的研究等により明らかにすると共に反応途次に見出されたスルフィニル基の還元的脱離反応の立体化学を重水素によるラベル化化合物の使用，^{1}H，^{13}C 核磁気共鳴法を用いて反応機構を解明した研究について述べたものである。

第一章は α-スルフィニルカルボアニオンの一般的発生法と構造，発生したカルボアニオンと各種親電子剤（アルキルハライドやアルデヒド等）の反応性と立体化学的関連性がまとめられ，カルボアニオンのジアステレオ選択性はスルフィニル基につく置換基により著しく変化することと，それに関連した本論文で述べられる研究の志向性がまとめられている。

第二では，α-スルフィニルカルボアニオンがヘテロ環の窒素や硫黄により強くキレートされ，その結果反応の立体選択性が著しく向上することを複素環としてイミダゾール，チオフェン，フラン環を導入したスルホキシドを合成し，lithium diisopropyl amide（LDA）で α-スルフィニルカルボアニオンを発生させ CH_3I との反応を行うと生成物の erythro : threo の比がイミダゾールでは12.3：1にもなることを見い出し，スルフィニルカルボアニオンがイミダール環の窒素により強くキレートされていることを解明した。

第三章ではさらに光学活性なp-トリル-（2-ピリジル）メチル，-2-イミダゾイルメチルスルホキシドを合成しLDAを用いアルデヒドと反応させ，縮合生成物のジアステレオ選択性を見るといずれのスルホキシドより発生させたα-スルフィニルカルボアニオンを用いても-78℃では反応の立体選択性が極めて高く，上記ヘテロ環中の窒素原子がカルボアニオンのリチウムカチオンと強いキレート環を作る結果反応のカルボアニオンの立体性が著しく向上することを明らかにしている。反応温度を0℃にすると生成物のジアステレオマー比が完全に変化するがこの場合は熱力学的安定な化合物が主に得られることが示されている。

第四章では第三章で得られた立体的に純粋な縮合生成物と各種有機金属化合物との反応が示されている。そのうち水素化リチウムアルミニウム（LAH）による還元反応ではS→O結合とC−S結合の切断が同時に起こる。特に，C−S結合の切断のメカニズムについてLAHの代わりにLDAを用いると，Sの置換された位置に重水素が置換する立体保持の反応であることが明らかにされている。この反応で得られる1，2-ジアリールエタノールの2位炭素上における水素と重水素の立体配置を^{1}H，^{13}C-NMRのカップリング定数を測定することにより決定し，この還元的脱離反応は重水素が硫黄上を攻撃し，スルフランを一度経た後分子内カップリング反応で進み，立体特異的に反応が進行することを明らかにした。

審　査　の　要　旨

本研究は複素環をもつスルホキシドをLDAのような強塩基でカルボアニオンを発生させ各種の親電子剤との反応を試み，特に含窒素の2-ピリジル，2-イミダゾイル基を置換したα-スルフィニルカルボアニオンの立体選択性が著しく向上し，カルボアニオンの構造と反応の遷移状態におけるヘテロ原子のキレート効果が大きいことを明らかにした点，一連のα-スルフィニルカルボアニオンの化学に新しい見方を導入し，さらに有機合成化学に寄与する点で重要な結論を得ており高く評価される。

よって，著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。